

学校编码: 10384

学号: 20620081151594

分类号__密级__

UDC__

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

用于碱性燃料电池的咪唑盐型阴离子交换
膜的制备及性能研究

Study on the Preparation and Performance of Anion
Exchange Membranes based on Imidazolium Salt for
Alkaline Fuel Cells

李伟

指导教师姓名: 方军 副教授

专 业 名 称: 化 学 工 程

论文提交日期: 2011 年 月

论文答辩时间: 2011 年 月

学位授予日期: 2011 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2011 年 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（ ） 1.经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

（ ） 2.不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

摘要

碱性阴离子交换膜燃料电池结合了传统碱性燃料电池和质子交换膜燃料电池的优点：燃料和氧化剂在碱性环境中具有较高的反应活性，不但可以使用低载量的贵金属催化剂，还可以用非贵金属作为电极催化剂；由于采用了聚合物阴离子交换膜作为电解质，电池避免了受空气中 CO_2 影响有碳酸盐析出和电解质渗漏等问题的困扰；碱性阴离子膜燃料电池中电渗透方向是由阴极到阳极，这就简化了电池水管理和抑制了燃料渗透的问题。

作为碱性阴离子交换膜燃料电池的关键组成部件之一，阴离子交换膜起到传导 OH^- 和分隔阴阳极室的功能，高性能的阴离子交换膜是保障碱性阴离子膜燃料电池高效和长使用寿命的关键，基于燃料电池对阴离子交换膜的迫切需求及高的性能要求，本论文开展了以下研究：

(1) 以氯甲基苯乙烯 (VBC) 和 1-甲基咪唑为原料，合成了一种可聚合的卤代咪唑盐 1-(4-乙烯基苄基)-3-甲基氯化咪唑 ([VBMI]Cl)，该咪唑盐有极强的亲水性，因含有不饱和的双键，可与其他单体发生聚合反应。

(2) 将合成的 [VBMI]Cl 分别与苯乙烯、甲基丙烯酸正丁酯 (BMA) 进行自由基共聚合反应，得到聚合物经过相转化法成膜后再在碱液中进行离子交换，得到了一系列新型的含有咪唑阳离子的 OH^- 型阴离子交换膜。本论文以基于 [VBMI]Cl 和苯乙烯的阴离子交换膜作为主要研究对象，进行了一系列测试表征：通过 TGA 测试表明，该阴离子交换膜表现出较高的热稳定性，膜的初始热降解温度在 $230\text{ }^\circ\text{C}$ 左右；通过测试膜的含水率、IEC 及电导率表明，该 OH^- 型阴离子交换膜的含水量、离子交换容量和电导率均随着膜中咪唑阳离子基团含量增加而增加，膜的含水量的变化为 26.1~61.9%，离子交换容量为 0.95~1.45 mmol g^{-1} ，膜的电导率在 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 下为 $0.47\sim 1.24\times 10^{-2}\text{ S cm}^{-1}$ ，另外随着温度的升高膜的电导率也随之增加；将该膜样品分别浸泡在 2~10 M NaOH 溶液 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 下 120 h 后，测试膜的电导率依然良好；通过考察基于 [VBMI]Cl 和苯乙烯的阴离子交换膜与基于 [VBMI]Cl 和 BMA 的阴离子交换膜的含水量、电导率及咪唑阳离子基团的含量，发现膜的含水率和电导率还受到共聚单体的水合性质的影响。

(3) 将基于[VBMI]Cl 与苯乙烯的阴离子交换膜用于制备了膜电极, 把膜电极用于 H_2/Air 燃料电池中进行初步的测试考察, 在 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 下, 电池的开路电压为 1.028V , 在电流密度为 59 mA cm^{-2} 下得到了电池的功率密度峰值为 33 mW cm^{-2} 。

关键词: 碱性阴离子交换膜燃料电池; 阴离子交换膜; 咪唑阳离子基团

Abstract

Alkaline anion exchange membranes fuel cells (AEMFCs), combining the advantages of conventional alkaline fuel cells (using lye as electrolyte) and solid polymer electrolyte membranes, have become a new hotspot recently. Due to employing the solid polymer electrolyte membranes, carbonate precipitates and electrolyte leakage would be circumvented. With comparison to acidic fuel cells, alkaline fuel cells have more facile kinetics of the oxygen reduction reactions and fuel oxidation, which provide the attractive opportunity for the use of non-noble metal catalysts such as silver, nickel, and palladium. In addition, the metal materials used in alkaline environments suffer less corrosion, and thus greatly reduce the cost of the fuel cell. Opposite to the PEMs, the anion exchange membranes (AEMs) are designed to conduct hydroxide ions. As such, the direction of the electro-osmotic drag is from the cathode to the anode, which can potentially simplify water management (water is produced at the anode and consumed at the cathode) and reduce fuel permeability (OH^- and fuel move in opposite directions).

As a key component in AEMFC, AEM plays a crucial role in separate fuel and oxygen (or air), and achieves anion transfer simultaneously. Accordingly, the availability of suitable AEMs is one of the main challenges in the development of AEMFCs. The basic property in developing AEM for AEMFC is that it should have the sufficient mechanical strength, good thermal and chemical stability, suitable ionic conductivity and long service life. Based on these factors, in this paper, the research work concerns the following aspects:

(1) A new imidazolium salt 1-(4-Vinylbenzyl)-3-methyl-imidazolium Chloride ([VBMI]Cl) has been synthesized from 4-Vinylbenzyl chloride and 1-Methylimidazole. The resulting imidazolium salt monomer has good water solubility. Based on the polymerizable and ion conductivity, [VBMI]Cl was used in the copolymerization.

(2) Copolymers of the imidazolium salt [VBMI]Cl with styrene (St) and butyl methacrylate (BMA) were prepared through free radical copolymerization, respectively. After that, membranes were obtained by solvent casting, and then were immersed in the alkaline solution to perform the anion exchange. Finally, a series of OH⁻ form anion exchange membranes were obtained. In this study, membranes based on [VBMI]Cl and St are taken as the primary research objects, the main characterization results of these membranes are as follows: 1) Excellent thermostability of the membranes is observed through the thermo-gravimetric analysis (TGA) curves. Onset decomposition temperature of the membranes is ca. 230 °C. 2) With the amount of imidazolium cation groups were increased in the membrane, a high level of water take, IEC and ionic conductivity were achieved. The water uptake of the OH⁻ form membrane is in the range of 26.1-61.9% and the IEC is in the range of 0.95-1.45 mmol g⁻¹. The ionic conductivity of these OH⁻ form membranes increase from 0.47-1.24×10⁻² S cm⁻¹ at 30 °C, additionally, increase in conductivities of all the three membranes is observed when the temperature continues to increase. 3) After treated with 2-10 M NaOH solution at 60 °C for 120 h, the membrane still retains good ionic conductivity. Water uptake, ionic conductivity and imidazolium cation groups content of the membrane based on [VBMI]Cl and St were compared with that of the membrane based on [VBMI]Cl and BMA, it shows that the water uptake and ionic conductivity of the membrane are regulated and controlled by the content of imidazolium cation groups combine with the hydration property of co-monomer.

(3) Membranes based on [VBMI]Cl and St were used for the preparation of membrane electrode assembly (MEA). For the H₂/Air single fuel cell at 30 °C with this novel AEM, the peak power density of 33 mW cm⁻² is obtained at a current density of 59 mA cm⁻².

Key Words: Alkaline anion exchange membranes fuel cells; Anion exchange membranes; Imidazolium cation group

目 录

摘 要	I
Abstract	III
前言	1
第一章 绪论	2
1.1 燃料电池	2
1.1.1 燃料电池概述	2
1.1.2 燃料电池基本构成及工作原理	3
1.1.3 燃料电池分类	4
1.1.4 燃料电池特点	5
1.2 碱性燃料电池	6
1.3 质子交换膜燃料电池	7
1.4 碱性阴离子交换膜燃料电池	9
1.4.1 碱性阴离子交换膜燃料电池概述	9
1.4.2 碱性阴离子交换膜燃料电池原理	9
1.4.3 阴离子交换膜燃料电池研究现状	10
1.5 阴离子交换膜	11
1.5.1 阴离子交换膜概述	11
1.5.2 阴离子交换膜制备方法	13
1.5.3 用于燃料电池中阴离子交换膜的要求	15
1.5.4 用于燃料电池中阴离子交换膜的研究现状	15
1.6 膜电极	23
1.6.1 膜电极的组成	23
1.6.2 膜电极的制备	24
1.7 本论文研究的意义、目的及主要内容	25
第二章 实验部分	26

2.1 实验材料及仪器	26
2.2 阴离子交换膜的制备工艺	28
2.2.1 合成 1-(4-乙烯基苄基)-3-甲基氯化咪唑盐 ([VBMI]Cl)	28
2.2.2 合成基于[VBMI]Cl 的聚合物	28
2.2.3 制备阴离子交换膜	29
2.3 表征测试	29
2.3.1 元素分析	29
2.3.2 红外光谱	29
2.3.3 聚合物特征粘度测定	30
2.3.4 膜微观形貌观察	30
2.3.5 热重分析	31
2.3.6 含水率的测定	31
2.3.7 离子交换容量的测定	31
2.3.8 电导率的测定	32
2.3.9 膜的化学稳定性测试	33
2.4 膜电极及电池系统	33
2.4.1 膜电极的制备	33
2.4.2 单电池系统的组装及测试	34
第三章 结果与讨论	37
3.1 [VBMI]Cl 的合成	37
3.1.1 合成原理	37
3.1.2 合成过程及产物	38
3.2 阴离子交换膜的制备	39
3.2.1 基于[VBMI]Cl 和苯乙烯的阴离子交换膜	39
3.2.2 基于[VBMI]Cl 和 BMA 的阴离子交换膜	43
3.3 结构及性能研究	45
3.3.1 红外谱图	45
3.3.2 SEM 测试	46
3.3.3 热稳定性分析	48
3.3.4 膜的含水率	49
3.3.5 膜的离子交换容量	50

3.3.6 膜的电导率	52
3.3.7 膜的化学稳定性	53
3.4 膜电极研究	55
3.4.1 膜电极的制备	55
3.4.2 膜电极的测试	56
第四章 总结与展望	58
参 考 文 献	60
攻读硕士学位期间发表论文情况	68
致 谢	69

Table of contents

Abstract (Chinese)	I
Abstract (English)	III
Preface	1
Chapter 1 Introduction	2
1.1 Fuel cells	2
1.1.1 Overview of fuel cells.....	2
1.1.2 Basic composition and operation principle of fuel cells.....	3
1.1.3 Classification of fuel cells.....	4
1.1.4 Characteristics of fuel cells.....	5
1.2 Alkaline fuel cells (AFCs)	6
1.3 Proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs)	7
1.4 Alkaline anion exchange membrane fuel cells (AAEMFCs)	9
1.4.1 Overview of AAEMFCs.....	9
1.4.2 Operation principle of AAEMFCs	9
1.4.3 Research Status of AAEMFCs	10
1.5 Anion exchange membrane (AEM)	11
1.5.1 Overview of AEM	11
1.5.2 Preparation of AEM	13
1.5.3 Special requirements of AEM for AAEMFCs	15
1.5.4 Research Status of AEM for AAEMFCs.....	15
1.6 Membrane electrode assembly (MEA)	23
1.6.1 Composition of MEA.....	23
1.6.2 Preparation of MEA	24
1.7 Purpose, signification and main content of the paper	25
Chapter 2 Experimental section	26
2.1 Materials and equipments	26

2.2 Preparation procedure of AEM	28
2.2.1 Synthesis of imidazolium salt monomer ([VBMI]Cl)	28
2.2.2 Synthesis of the Copolymers based on [VBMI]Cl	28
2.2.3 Preparation of the Membranes	29
2.3 Characterization and measurement	29
2.3.1 Elemental analyses	29
2.3.2 FT-IR	29
2.3.3 Inherent viscosities of the copolymer	30
2.3.4 SEM	30
2.3.5 Thermo-gravimetric analysis	31
2.3.6 Water uptake	31
2.3.7 Ion Exchange Capacity	31
2.3.8 Ionic Conductivity	32
2.3.9 Chemical Stability	33
2.4 MEA and fuel cell system	33
2.4.1 Preparation of the MEA	33
2.4.2 Assembly and testing of the fuel cell system	34
Chapter 3 Results and discussion	37
3.1 Synthesis of [VBMI]Cl	37
3.1.1 Synthetic principle	37
3.1.2 Synthetic process and product	38
3.2 Preparation of AEMs	39
3.2.1 AEMs based on [VBMI]Cl and styrene	39
3.2.2 AEMs based on [VBMI]Cl and butyl methacrylate	43
3.3 Structure and performance study	45
3.3.1 FT-IR	45
3.3.2 SEM	46
3.3.3 Thermal stability	47
3.3.4 Water uptake	49
3.3.5 Ionic exchange capacity	50
3.3.6 Ionic conductivity	52

3.3.7 Chemical stability	53
3.4 Study on MEA	55
3.4.1 Preparation of MEA	55
3.4.2 Fuel cell test	56
Chapter 4 Summary and prospects	58
References.....	60
List of Publication.....	68
Acknowledgements.....	69

前言

作为保障人类活动的物质基础，能源在社会发展中的作用越来越突出，是衡量国家实力及反应社会文明程度的重要标准，随着全球经济的高速发展，能源问题已经上升到国家战略的高度，相应的能源政策在各国中陆续出台。现代社会发展进程中，人类的各种社会活动不断增加，并且人口数目不断的激增，物质文明不断进步的同时，对能源的需求也是越来越大，煤炭、石油及天然气资源被无止境的开采，现有能源资源的储量已经无法保障人类社会的可持续发展，伴随着能源消耗过程中所带来的粉尘、酸雨、温室效应等环境问题更是阻碍了人类社会的健康可持续性发展。为了避免面临能源资源短缺可能引起的能源甚至社会危机，同时为了响应社会对高效、清洁及安全的能源体系的要求，人类迫切需要优质能源的出现和先进能源技术的使用。

燃料电池作为一种对环境友善以及能量转化率高的电化学装置，它可以直接将燃料和氧化剂中的化学能转化为电能，具有设计灵活、能量转化高效、安全稳定及可选择燃料多样化等特点，已经受到了国内外学术界和工业界的广泛关注。所开发的多种类型的燃料电池已经成功的应用于航天、车辆、便携式电源及分布式电站等多个领域。

聚合物电解质膜燃料电池作为燃料电池中重要的一个分支，其具有比能量高、操作温度低、启动快的特点。聚合物电解质膜燃料电池以高分子膜作为电解质来传导离子，并起到绝缘电子，分隔燃料和氧化剂的作用。研究最为广泛的质子交换膜燃料电池已有成功商业应用的报道，但是受限于其必须使用昂贵的催化剂 Pt、存在较高的燃料渗透问题以及在酸性条件下反应动力学缓慢等缺点，限制了质子交换膜燃料电池的更进一步的发展。而相比于酸性环境，在碱性环境下具有高的反应动力学，碱性体系使得电催化性能得到提高，低载量的贵金属甚至非贵金属具有了作为阴阳极催化剂的可能性。基于碱性环境及聚合物膜作为电解质在燃料电池应用中的优点，有学者提出以阴离子交换膜作为电解质的碱性燃料电池，即碱性阴离子交换膜燃料电池，其中阴离子交换膜是该燃料电池的关键部件之一。

第一章 绪论

1.1 燃料电池

1.1.1 燃料电池概述

燃料电池^[1-9]作为一种电化学装置，其不经过燃烧而直接将燃料和氧化剂中的化学能转化成电能，由于它不受卡诺循环的限制，所以具有很高的能量转换效率。区别于普通干电池和蓄电池等，燃料电池需要连续的提供阴阳极的反应物，理论上只要不断提供燃料和氧化物，它就可以连续不断的输出电能。燃料电池中燃料一般主要采用的是 H_2 、 NH_3 、 N_2H_2 、醇类、醛类、甲烷等碳氢化合物或富含氢气的重整气，氧化剂一般采用氧气或者空气，所以燃料电池反应过程中主要产生的是水、二氧化碳和热量，克服了有害物质的排放问题，其对环境极其友好。同时受益于燃料电池的设计灵活性，它被广泛的应用于众多领域中，如可以应用到载人航天和地面电站，也可以作为便携式设备的移动电源。因此，燃料电池技术被认为是最有可能替代传统资源发电的先进技术。

燃料电池的历史最早可以追溯到 19 世纪，被称为燃料电池之父的 William Robert Grove 首次进行了燃料电池的演示，所使用的实验设备被称为燃料电池的第一个装置^[10]。1889 年 Ludwig Mond 和 Charles Langer 提出了“燃料电池”一词，并且发现了增大膜电极中电极、电解质、反应气的三相接触面积的重要性。作为物理化学奠基人之一的 Friedrich Wilhelm Ostwald 对燃料电池进行了深入研究，从热力学理论上证实了燃料电化学氧化在低温下的优势，指出燃料电池不受卡诺循环的限制。20 世纪 30 年代，Francis Thomas Bacon 设计出了第一个碱性燃料电池，并且制作出了真正可以工作的燃料电池，与此同时 Allis-Chalmers 公司也展示出了第一台以燃料电池为动力的车。1955 年 Willard Thomas Grubb 采用磺化聚苯乙烯离子交换膜作为电解质对燃料电池进行了改进。20 世纪 60 年代，美国国家航空航天局详细论证了燃料电池作为航天飞行动力的可能性，并且随后与通用电气公司的合作开发的燃料电池技术成功的应用于 Gemini 空间项目中。20 世纪 60 年代末期，Pratt Whitney 公司基于 Bacon

电池技术所设计出来的碱性燃料电池成功的应用于阿波罗航天飞机作为动力来源。随后的时间里，受限于燃料电池价格和商业化的困难，燃料电池的地面应用仍然发展缓慢，但随着 21 世纪的到来，经济的发展和人口的增长使得各国政府表示出对能源危机问题的担忧，现在世界各国开始对燃料电池的研究支持越来越增加。

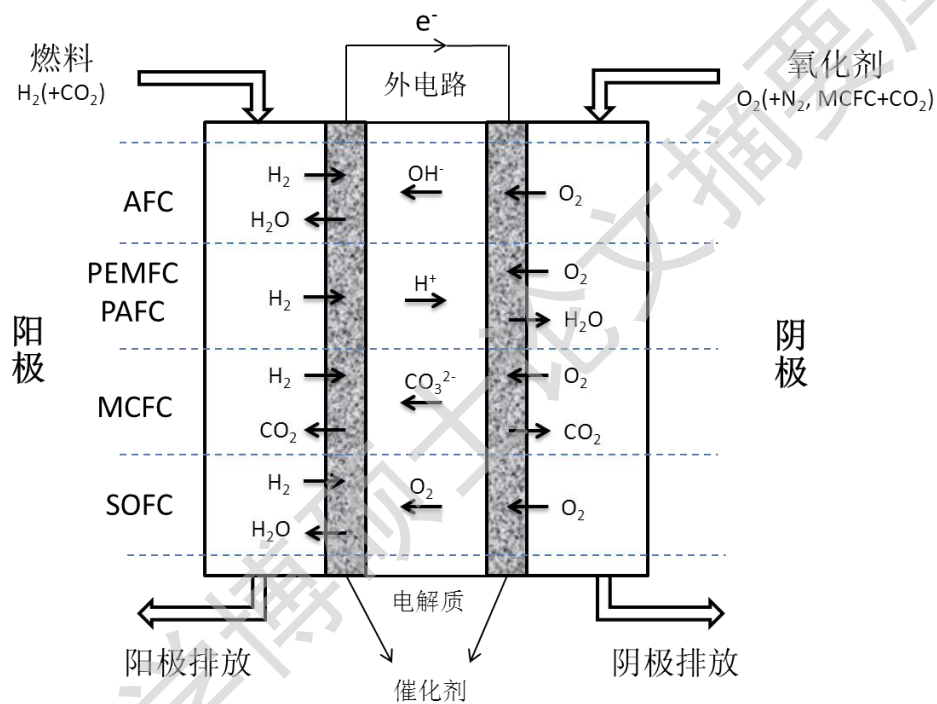


图 1.1 几种不同的燃料电池的工作原理图

Fig. 1.1 Operation principle of different types of fuel cells

1.1.2 燃料电池基本构成及工作原理^[3-5]

燃料电池主要是由阳极、阴极、电解质和外部电路四部分构成的。电解质在两个电极之间，两个电极提供电子转移的场所，阳极催化燃料进行氧化反应，阴极催化氧化剂发生还原反应，可移动的带电离子在阴阳极间的电解质内迁移，产生的电子通过外部电路定向流动、做功并构成电的回路。图 1.1 是几种不同类型的燃料电池的基本原理示意图。

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库